

高合金鋼中の介在物組成制御に関する研究

著者	佐藤 奈翁也
号	54
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工第2213号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61980

氏 名 さとう なおや
授 与 学 位 佐藤 奈翁也 博士(工学)
学 位 授 与 年 月 日 平成22年3月10日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第4条第2項

学 位 論 文 題 目 高合金鋼中の介在物組成制御に関する研究
論 文 審 査 委 員 主 査 東北大学教授 佐藤 譲 東北大学教授 石田 清仁
東北大学教授 北村 信也
東北大学名誉教授 日野 光元(現・北海道職業能力開発大学校校長)

論 文 内 容 要 旨

製鋼工程で生成する介在物は欠陥の原因となるため、介在物品位を向上させることは製品品質、特性を保証する上で大変重要である。本研究では、介在物起因の製品欠陥を抑制する方法を熱力学的に検討した。介在物の組成は製品へ及ぼす影響が大きく異なるため、生産現場での介在物組成制御が品質と密接に関係している。

鋼中の酸化物系介在物は、脱酸元素、酸素とほぼ平衡状態にあると言われていることから、実操業で精度良く介在物組成を制御するには、介在物とメタル中の脱酸元素、酸素間の平衡関係を熱力学的に考察し、目標組成の介在物を生成させるための脱酸元素濃度の範囲を明確にすることが有効である。本研究では、研究対象を高合金とした。高合金系での熱力学的平衡計算は従来、希薄溶液で汎用されている Wagner の展開式を用いることはできず、仮に用いたとしても大きな誤差を生じてしまう可能性がある。そこで本研究では、計算状態図の分野で広く利用されている正則溶液モデルを基本とした Raoult 基準の活量を Redlich-Kister 型多項式を用いて表現する手法を検討し、その熱力学的計算方法を実操業へ応用した。Fig. 1 に高合金鋼の製

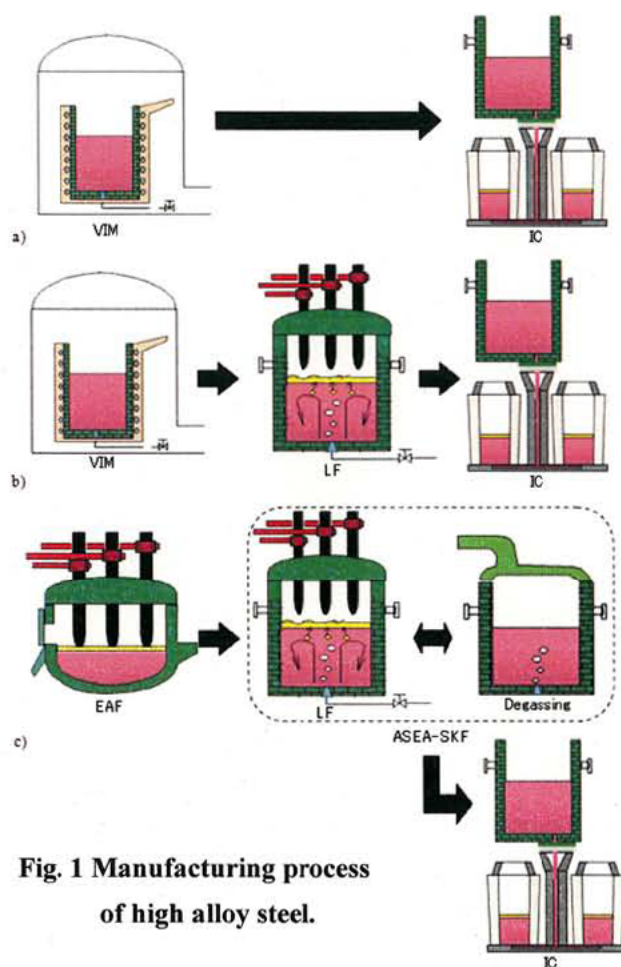


Fig. 1 Manufacturing process of high alloy steel.

造工程例を示す。本論文では、鑄造直前の工程で脱酸素素、酸素濃度を熱力学的計算結果に基づいて調整した。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、高合金鋼の介在物に関する品質課題、介在物組成制御の必要性、従来の研究について示し、本研究の意義と本研究での研究内容について述べた。

第2章では、高合金鋼の介在物組成を制御するために必要な、熱力学的関係式、パラメータについて論じた。高合金鋼のメタル成分活量の表現方法として、本研究では活量を Raoult 基準にとり、Redlich-Kister 型多項式のパラメータによって活量係数 γ を表している Miki-Hino の展開式を複合脱酸素系に拡張し、以下の式のように一般式化した。

$$RT \ln \gamma_n = \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ X_i (1 - X_n)^0 \Omega_{i-n} + X_i (X_i - 2X_n - 2X_i X_n + 2X_n^2)^1 \Omega_{i-n} \right\} - X_1 \sum_{i=2}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{i-1} + 2X_i (X_1 - X_i)^1 \Omega_{i-1} \right\} - X_2 \sum_{i=3}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{i-2} + 2X_i (X_2 - X_i)^1 \Omega_{i-2} \right\} \vdots - X_{n-2} \sum_{i=n-1}^{n-1} \left\{ X_i^0 \Omega_{(n-2)-1} + 2X_i (X_{n-2} - X_i)^1 \Omega_{(n-2)-1} \right\} - 2X_1 X_2 X_3^0 \Omega_{1-2-3} - 3X_1^2 X_2 X_3^1 \Omega_{1-2-3} - 3X_1 X_2^2 X_3^1 \Omega_{1-2-3} - 3X_1 X_2 X_3^2 \Omega_{1-2-3} + \Delta G_{fus,n} \quad \dots(1)$$

X_i : 成分*i*のモル分率
 Ω_{j-k} : 成分*j*-*k* 2成分間の0, 1次の Redlich-Kister型パラメータ
 Ω_{1-2-3} : 溶媒1-2-3成分間の Redlich-Kister型パラメータ
 $\Delta G_{fus,n}$: 成分*n*の融解の自由エネルギー変化(成分*n*が液相の場合は0)

また、従来溶鉄中の成分活量係数を表す式として広く用いられている Wagner の展開式と、Miki-Hino の展開式との対応関係を示し、相互作用母係数と Redlich-Kister 型多項式のパラメータとの関係式、式(2)~(6)に示す相互作用助係数 e 、 r と Redlich-Kister 型多項式のパラメータ Ω との関係式を導出した。

$$e_2^2 = \frac{1}{230 M_2 RT} \{ -2M_1(^0\Omega_{1-2} + 3^1\Omega_{1-2}) - (M_1 + M_2)RT \} \quad \dots(2)$$

$$e_2^3 = \frac{1}{230 M_3 RT} \{ M_1(-^0\Omega_{1-2} - 2^1\Omega_{1-2} - ^0\Omega_{1-3} - 2^1\Omega_{1-3} + ^0\Omega_{2-3}) - (M_1 - M_3)RT \} \quad \dots(3)$$

$$r_2^2 = \frac{1}{46000 M_2^2 RT} \{ (6M_1^2 + 4M_1 M_2)^0 \Omega_{1-2} + (30M_1^2 + 12M_1 M_2)^1 \Omega_{1-2} + (M_1^2 + 2M_1 M_2 - 3M_2^2)RT \} \quad \dots(4)$$

$$r_2^3 = \frac{1}{46000 M_3^2 RT} \{ (2M_1^2 + 2M_1 M_3)^0 \Omega_{1-2} + (6M_1^2 + 4M_1 M_3)^1 \Omega_{1-2} + (4M_1^2 + 2M_1 M_3)^0 \Omega_{1-3} + (16M_1^2 + 4M_1 M_3)^1 \Omega_{1-3} - (2M_1^2 + 2M_1 M_3)^0 \Omega_{2-3} - 2M_1^2 \Omega_{2-3} + (M_1^2 + 2M_1 M_3 - 3M_3^2)RT \} \quad \dots(5)$$

$$r_2^{(2,3)} = \frac{1}{23000 M_2 M_3 RT} \{ (2M_1^2 - M_1 M_2 - 2M_1 M_3)^0 \Omega_{1-2} + (2M_1^2 - 2M_1 M_2 - 6M_1 M_3)^1 \Omega_{1-2} + (4M_1^2 - M_1 M_2)^0 \Omega_{1-3} - 2M_1 M_2^1 \Omega_{1-3} - (2M_1^2 - M_1 M_2)^0 \Omega_{2-3} + 2M_1^2 \Omega_{2-3} + (M_1^2 - M_1 M_2 - M_1 M_3 + M_2 M_3)RT \} \quad \dots(6)$$

ここで M_i は原子量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。なお、一般化した Miki-Hino の展開式を、本論文でメタル中の成分活量係数を表す式として用いている。さらに、本研究で必要とする Redlich-Kister 型多項

式のパラメータについて、信頼ある報告値が無い場合は、相互作用助係数と Redlich-Kister 型多項式のパラメータとの関係式を用い、報告されている相互作用助係数から求めた。

第3章では、高合金の Mg、Al 複合脱酸鋼の介在物組成制御法、介在物品位向上について論じた。介在物とメタル間の平衡関係から、目標とする介在物相が生成する高合金中の脱酸元素、酸素濃度範囲を求め、相安定図を作成した。Fig. 2 に本章で作成した相安定図の例として、

Fe-16mass%Cr 合金
の鋼中 Mg、Al、O 濃
度に対する介在物相

安定図を示す。この相安定図を基に実操業で介在物組成の制御を試み、介在物品位が向上するかどうかを確認した。対象とした合金系は、Fe-40mass%Ni-5mass%Cr 系、Fe-16mass%Cr 系である。なお、Fe-40mass%Ni-5mass%Cr 系では、Henry 基準の活量係数を表す Wagner の展開式および Raoult 基準の活量係数を表す Miki-Hino の展開式を用いて作成した2つの相安定図を比較して、本研究の優位性を論じた。

第4章では、高合金の Ca、Mn、Al、Si 複合脱酸鋼の介在物組成制御、介在物品位向上を検討した。第3章と同様に、介在物とメタル間の平衡関係から、目標とする介在物組成が生成するように高合金中の脱酸元素、酸素濃度範囲を求め、相安定図を作成した。メタル中の脱酸元素、酸素の活量係数は、Raoult 基準の Miki-Hino の展開式を用いて表現した。但し第3章の場合と異なり、この章で検討する介在物は精錬温度で液相となる低融点組成であり、液相介在物中の成分活量値が必要となる。そこで本章では、先ず、液相介在物中の成分活量の取り扱い方法を検討した。はじめに、液相介在物-高合金間反応のモデルとして、液相の脱酸生成物である CaO-Al₂O₃-MgO 系と高合金中の脱酸元素、酸素間の脱酸平衡を評価した。この成分系を選択した理由は、精錬温度で液相であり、複合脱酸、特に Ca、Al 強脱酸を行った際に生成する介在物系であり、また、LF において生成する介在物組成でもある。ここでは、液状介在物相の各成分活量値を実験によって求めた。本研究で求めた Al₂O₃、CaO、MgO の活量値を用いて実操業での高合金の脱酸平衡を評価した。しかし、Si が関与する複合脱酸におい

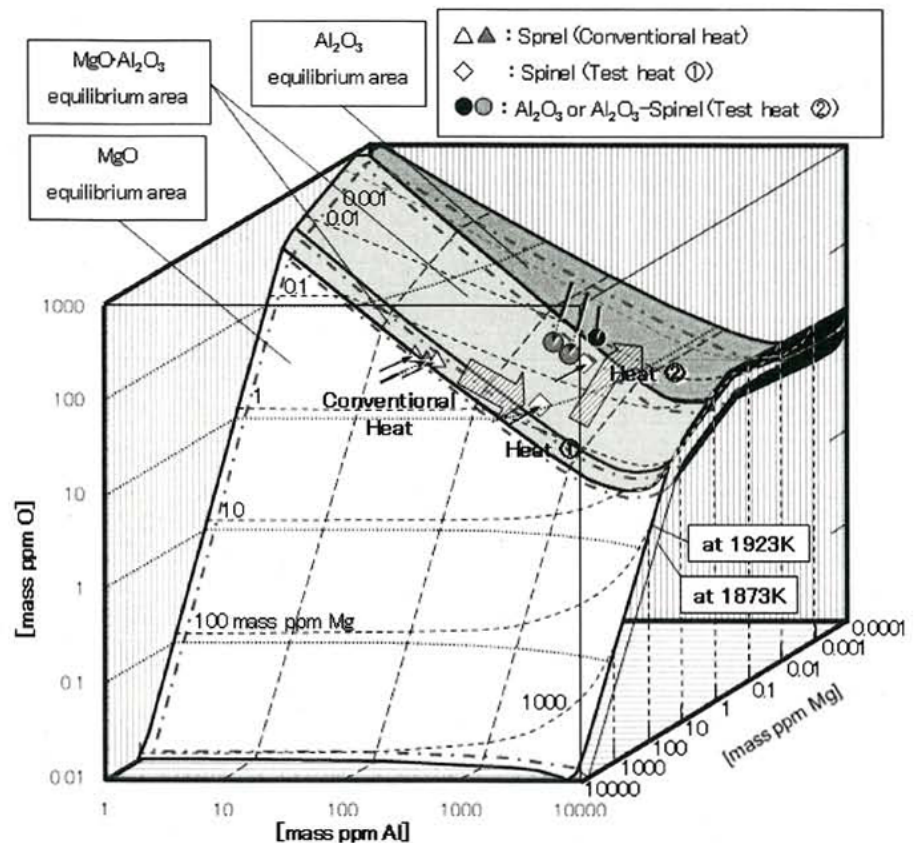


Fig. 2 Phase stability diagram of MgO, MgO·Al₂O₃ and Al₂O₃ in Fe-16mass%Cr with conventional process and test heat data at 1873K and 1923K.

ては、各成分活量値の報告がないため、多成分シリケート系スラグ中の成分活量を表す式として Ban-ya and Hino が報告している正則溶体モデルを用いた。両相間の平衡関係から、作成した相安定図を基に、高合金製造の実操業で介在物組成の制御を試みた。対象とした高合金系は、Fe-42mass% Ni 系、Fe-13mass% Cr 系である。

Fig. 3 に、Fe-13mass%Cr 系合金鋼の a) 目標とする介在物組成範囲(太点線)、b) 相安定図を示す。この相安定図において、目標とする液状介在物相組成が生成するように高合金中の脱酸元素、酸素濃度を調整するよう試み、介在物品位が向上するかどうかをも確認した。

第5章では、本論文を総括した。

本論文は、実操業での高合金の複合脱酸時の介在物組成制御に対する熱力学的計算方法を確立したものである。それに基づいて実操業で介在物組成を正確に制御することに成功した。従来、高合金鋼の生産現場で目標とする介在物相を得るために、純鉄での熱力学的平衡計算方法を基に、当然のことながら脱酸成分、酸素濃度の絶対値は一致しないものの、脱酸成分、酸素濃度をどのように調整すべきかという傾向を参考にして操業していた。しかし本論文結果から、高合金鋼の介在物組成を正確に制御出来る方法は定量的に確立出来た。

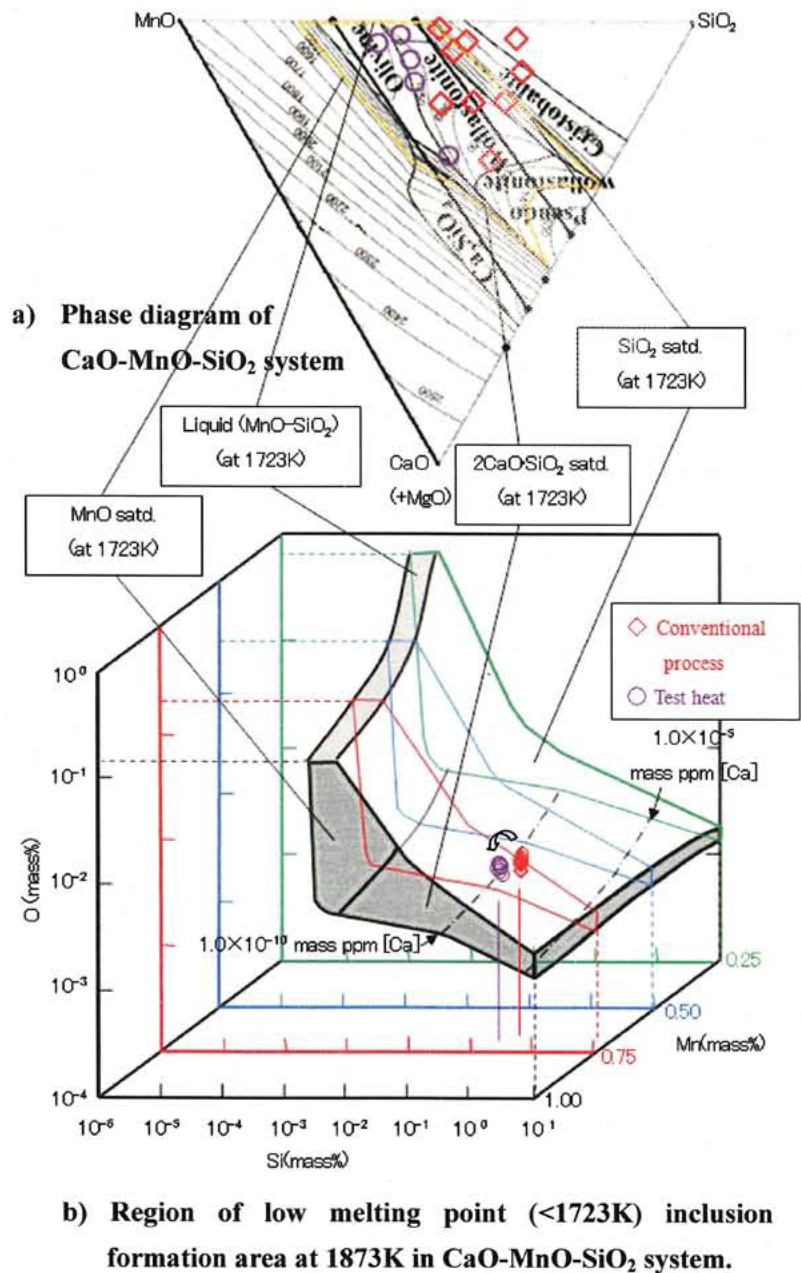


Fig. 3 Phase diagram of CaO-MnO-SiO₂ system and region of low melting point (<1723K) inclusion formation area at 1873K in CaO-MnO-SiO₂ system with process data.

論文審査結果の要旨

本論文は5章より成る。

第1章は緒論である。高合金鋼の介在物に関する品質課題、介在物組成制御の必要性、従来の研究について示し、本研究の意義と本研究での研究内容について述べた。

第2章では、高合金鋼の介在物組成を制御するために必要な、熱力学的関係式、パラメータについて論じた。高合金鋼のメタル成分活量の表現方法として、本研究では活量をRaoult基準にとり、Redlich-Kister型多項式のパラメータによって活量係数を表しているMiki-Hinoの展開式を複合脱酸系に拡張し一般式化した。また、従来溶鉄中の成分活量係数を表す式として広く用いられているWagnerの展開式と、Miki-Hinoの展開式との対応関係を示し、相互作用母係数とRedlich-Kister型多項式のパラメータとの関係式を導出した。これに基づき、本研究で必要とするRedlich-Kister型多項式のパラメータについて、信頼ある報告値が無い場合は、相互作用助係数とRedlich-Kister型多項式のパラメータとの関係式を用い、報告されている相互作用助係数から求めた。

第3章では、高合金のMg、Al複合脱酸鋼の介在物組成制御法、介在物品位向上について論じた。介在物とメタル間の平衡関係から、目標とする介在物相が生成する高合金中の脱酸元素、酸素濃度範囲を求め、相安定図を作成した。この相安定図を基に実操業で介在物組成の制御を試み、介在物品位が向上するかどうかを確認した。対象とした合金系は、Fe-40mass%Ni-5mass%Cr系、Fe-16mass%Cr系である。なお、Fe-40mass%Ni-5mass%Cr系では、Henry基準の活量係数を表すWagnerの展開式およびRaoult基準の活量係数を表すMiki-Hinoの展開式を用いて作成した2つの相安定図を比較して、本研究の優位性を論じた。

第4章では、高合金のCa、Mn、Al、Si複合脱酸鋼の介在物組成制御、介在物品位向上を検討した。第3章と同様に、介在物とメタル間の平衡関係から、目標とする介在物組成が生成するように高合金中の脱酸元素、酸素濃度範囲を求め、相安定図を作成した。ただし第3章の場合と異なり、この章で検討する介在物は精錬温度で液相となる低融点組成であり、液相介在物中の成分活量値が必要となる。しかし、Siが関与する複合脱酸においては、各成分活量値の報告がないため、多成分シリケート系スラグ中の成分活量を表す式としてBan-ya and Hinoが報告している正則溶体モデルを用いた。両相間の平衡関係から、作成した相安定図を基に、高合金製造の実操業で介在物組成の制御を試みた。対象とした高合金系は、Fe-42mass%Ni系、Fe-13mass%Cr系である。この相安定図において、目標とする液状介在物相組成が生成するように高合金中の脱酸元素、酸素濃度を調整するよう試み、介在物品位が向上するかどうかをも確認した。

第5章では、本論文を総括した。

以上、要するに本研究は、実操業での高合金の複合脱酸時の介在物組成制御に対する熱力学的計算方法を確立したものである。それに基づいて実操業で介在物組成を正確に制御することに成功した。従来、高合金鋼の生産現場では目標とする介在物相を得るために、純鉄での熱力学的平衡計算方法を基に、当然のことながら脱酸成分、酸素濃度の絶対値は一致しないものの、脱酸成分、酸素濃度をどのように調整すべきかという傾向を参考にして操業していた。しかし本論文結果から、高合金鋼の介在物組成を正確に制御出来る方法は定量的に確立出来た。それゆえに金属フロンティア工学分野の発展に寄与するところ大である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。